

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-127001

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 21/65

G 0 1 N 21/65

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-283590

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000000066

味の素株式会社

東京都中央区京橋1丁目15番1号

(72) 発明者 石原 勝

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の

素株式会社中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 榮一郎

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の

素株式会社中央研究所内

(72) 発明者 平石 明

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の

素株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密封材料の非破壊検査法

(57) 【要約】

【課題】 密封材料の非破壊検査法の提供。

【解決手段】 密封材料をその密封容器を開封することなくそのままラマンスペクトル分析に付し、密封容器内のガス組成を非破壊的に測定する方法、及びその測定結果に基づいて密封容器内の状況（生物汚染の有無、ガス置換の適否など）を検査する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 密封材料をその密封容器を開封することなくそのまま振動ラマンスペクトル分析に付して密封容器内のガス組成を非破壊的に測定することを特徴とする密封材料の非破壊的検査法。

【請求項2】 密封容器による乱反射に由来する妨害光を遮断すべく、光源波長を透過しない材質からなる、入射光入り口、透過光出口及びラマン散乱光取り出し口を有する容器に該密封保存容器を収納して、並びに／或いは、該妨害光のみを遮断する又は検出光波長近辺のみを透過するフィルターを光路に使用して振動ラマンスペクトル分析を行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 酸素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化硫黄、硫化水素、メタン、水素等の個々の気体、又は全てを同時に、又は任意に組み合わせて振動ラマンスペクトル分析法により測定することを特徴とする請求項1及び2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】 密封材料が容器入りの、食品、ガス置換食品、市販の水、飲料、医薬品、化粧品等であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の方法により密封材料をその密封容器を開封することなくそのまま振動ラマンスペクトル分析に付して密封容器内のガス組成を非破壊的に測定し、併せて¹H-NMRにより非破壊的に密封固体材料中の水分を測定し、両側定値に基いて製品検査を行なうことを特徴とする非破壊的製品検査法。

【請求項6】 密封容器中の水素を回転ラマンスペクトルにより測定することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は材料を密封した閉鎖系における非破壊検査法、更に詳しくは、閉鎖系容器に密封した各種材料を該容器のヘッドスペースのガス組成を振動ラマンスペクトル分析に付す非破壊検査方法に関する。すなわち、各種材料を密封した容器を破壊または開封することなく、容器内のガス組成を分析する方法、及び更に進んで、得られたガス組成から密封容器内の生物等の増殖、及び増殖した生物種を同定する等により密封材料の品質等の検査を行う方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、閉鎖系の気相のガス組成分析法としては、密封容器からシリンジで容器内ガスの一部を抜き取り、これをガスクロマトグラフィーにより分析する方法がある。しかしながら、この方法は多大の時間と労力を必要とし、例えば、ガス置換食品などの気相中のガス組成を検査する場合に全ての製品について検査することは事実上困難で、この方法の使用は、事実上、製品の内のいくつかについての抜き取り検査に限定される。

又、容器内ガスのサンプリング時に空気の影響などの危険が伴い、容器内のガス組成を迅速かつ正確に測定することは難しく、測定出来るガスの種類も限られている。

【0003】一方、無菌状態にある医薬品アンブル中の窒素及び酸素ガスを回転ラマンスペクトル分析法により測定し、アンブル中にガスの充填が所定通り行われたか否かを検査する方法が知られている（GLEN F. B AILEY and HERBERT A. MOORE, JR. : Journal of the Parenteral Drug Association, 34, (2) 127-133 (1980)）。しかし、密封材料を開封することなく、ラマンスペクトル分析に付し、容器内の微生物の増殖等による容器内気体組成の変化に基いて製品の品質を検査する方法は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前項記載の従来技術の背景下に、本発明は、材料を密封した閉鎖系に関して系内気体の非破壊検査法を開発すること、及び密封容器内の微生物等の増殖により消費される主に酸素等、及び微生物等の増殖により発生する二酸化炭素、水素、硫化水素、窒素、メタン等の個々の気体、または、全ての気体を同時に、又は任意の組み合わせを同時に分析し、これらの測定結果を基にした、閉鎖系内に密封した材料の迅速簡便な品質検査法を開発することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前項記載の目的を達成すべく鋭意研究の結果、材料を密封した閉鎖系に関して、ラマンスペクトル分析を利用すれば、密封容器を開封することなく、密封容器中のガス組成を非破壊的に容易に測定することができること、及びそのような測定結果に基づけば、密封材料の品質検査を非破壊的に行なうことができることを見出し、このような知見に基いて本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、密封材料をその容器を開封破壊することなくそのままラマンスペクトル分析に付して容器内のガス組成を測定する方法、及びこの測定結果に基いて密封された材料の品質検査を行う事の特徴とする密封材料の非破壊検査法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】本発明にいう密封材料としては、ソーセージ、漬物などの密封容器入り食品、ガス置換食品、「バルベール」などの密封容器入り市販の水、牛乳などの密封容器入り飲料、「レンチナン」（抗癌剤）などの密封容器入り医薬品、化粧水などの密封容器入り化粧品等を挙げることができる。ガス置換食品とは、食品の保存、賞味期限延長等食品のライフサイクル延長のために食品を収容した袋などの容器内空気を窒素、二酸化炭素等、またはこれらの混合ガス等で置換後、密封包装したもの

をいう。

【0009】本発明によれば、このような密封容器は、材料を収容したまま振動ラマンスペクトル分析に付されるので、その器壁は少なくとも一部が光線を容器内気体を貫通できるものでなくてはならない。通常のガラスビン、ポリエチレン包装袋などの密封容器はそのままラマンスペクトル分析に付することができるが、例えば、ガラスチューブ、アンブル等の乱反射の影響が大きすぎるときは、乱反射に由来する妨害光を遮断するために、光源波長を透過しない金属製の特別な形状の容器を使用するか又はフィルターを使用するか或いは両者を併用することで、このような影響を除くことができる。そのような特別な形状の容器として、たとえば、図1に示す筒状容器を挙げる事が出来る。この容器の径はガラスチューブ、アンブルの径に応じてある範囲で可変のものとする事が出来る。

【0010】例えば、ガス置換食品を密封包装したまま振動ラマンスペクトル分析に付する方法は、例えば次のようにして行う事が出来る。

【0011】特別な形状の容器を使用する場合は、図1に示すように、これにサンプルを収納して振動ラマンスペクトル分析に付する。フィルターを使用する場合は、図2に示すように、光路の適当な位置にフィルターをおいてラマンスペクトル分析に付する。ここで、フィルターとしては、励起レーザー光波長のみを除去できるフィルターを使用することが出来る。尚、Sはサンプル(試料)を、そして、IPDAはダイオードアレイ(Intensified photodiode array)を意味する。他に、CCD(charge-coupled device)やICCD(intensified CCD)なども用いることができる。

【0012】スペクトルとしては振動スペクトル及び回転スペクトルがあるが、前者の方が、レーリ-散乱から波長的に遠いため、乱反射により妨害されにくく、かつ低分解能の条件でも成分のスペクトルが十分に分離して検査出来る点で後者に対して優位性があり、測定対象にもよるが本発明では振動スペクトルに拠るのが好ましい。但し、水素の場合は、回転スペクトルであっても約 580 cm^{-1} 附近に最も強いシグナルを与えるのでこれを利用することもできる。

【0013】ラマンスペクトル分析用光源としては、試料に損傷を与えず、密封容器の器壁を透過するものであれば、その波長を問わず使用することができる。例えば、 Ar^+ レーザーのレーザー光で 514.5 nm 、 488.0 nm などの波長のもの等である。振動スペクトルの場合、例えば、窒素、酸素及び二酸化炭素は、それぞれ、ラマンシフトは 2331 、 1555 及び 1388 cm^{-1} (他にフェルミ共鳴により 1286 cm^{-1} にも出現)である。

【0014】又、基質に ^{13}C -グルコースなどの同位体

を使用すれば微生物の代謝により発生する二酸化炭素などを他の二酸化炭素と区別して測定することができる。更に、微生物の呼吸、代謝などによらず化合物の分解例えばグルタミン酸の分解系による二酸化炭素の発生も測定できる。固体の密封サンプルは固体の水分を $^1\text{H-NMR}$ で直接測定し、ガス分析の結果とあわせて製品検査を行なうことができる。

【0015】このような機器を使用してデータを採取したとき、採取したデータの処理は、例えば、材料を常圧の空气中で密封した密封容器内で細菌などの微生物が酸素を消費し、二酸化炭素を発生したおそれのある場合は、例えば、次のようにして行う事が出来る。すなわち、サンプルの密封容器と同様の空の容器に空気を封入したものをラマンスペクトル分析に付してブランクとして測定し、機器の補正を行う。次に、サンプルの密封容器中の窒素、酸素及び二酸化炭素をラマンスペクトル分析に付して測定し、窒素に対する酸素の比及び窒素に対する二酸化炭素の比を算出する。初期の内容気体が大気圧の場合等には、この値を使って酸素及び二酸化炭素の絶対量を算出することもできる。また、もちろん、振動ラマンスペクトル上での、ブランク値との絶対強度の比較から、二酸化炭素及び酸素の存在量そのものを定量又は半定量し、これらの値を使用することも出来る。又、測定する各種ガスと窒素をあらかじめ一定の割合で混合した既知の標準ガスの値を測定して標準曲線を作成し、この標準曲線を基に計算することもできる。

【0016】本発明者の知見によれば、このようにラマンスペクトル分析によって得られた密封容器中のガス組成の変化が大きいもの、例えば、密封材料中の微生物又は害虫などの生物が酸素を消費して二酸化炭素を発生する場合においては、二酸化炭素/酸素の比が大きくなったものはこれらの生物が増殖して品質が劣化したと判定される。また、包装時のガス組成と製品流通過程又は保存過程におけるガス組成の比較から密封包装製品中の生物の増殖状況や汚染状況、増殖した生物種の特定等が可能である。更に、ラマンスペクトル分析法を利用する本発明によれば、例えばガス置換食品について、目的のガス組成の包装が行われたか否かを検査することもできる。この検査は、製品製造工程のラインに分析機器を設置して、連続的に行なうことができ、このようにして製品の品質検査を簡便容易に行うことが可能となる。

【0017】このようにして、従来、時間と労力を要した製品の製造過程又は流通過程における品質検査を、製品を開封することなく、極めて迅速簡便に行うことができる。

【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する。

【0019】実施例 1

PBYG培地(バクトペプトン 0.5%、ビーフエキストラクト 0.3%、イーストエキストラクト 0.

1%、グルコース 1%。なお、*Brachymonas denitrificans*の場合は更に硝酸カリウム 0.2%を添加した培地を使用)を使用して、下記第1表に示す各種菌株を37℃で3日間密封バイアルで静置培養した。*Clostridium sporogenes*は嫌気ボックス内で静置培養した。*Candida*

*albicans*及び*Aspergillus niger*は28℃で3日間密封バイアルで静置培養した。そして、生育とガス発生状況との関係を振動ラマンスペクトル分析法で調べた。
【0020】

【表1】

第1表

菌 株	光子カウント		
	窒 素	酸 素	二酸化炭素
None	1200	400	0
<i>Bacillus subtilis</i>	1100	130	540
<i>Escherichia coli</i> A	1300	300	440
<i>Escherichia coli</i> B	1200	300	360
<i>Salmonella typhimurium</i>	1100	300	340
<i>Proteus morganii</i>	1200	300	290
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1300	0	320
<i>Staphylococcus aureus</i>	1100	230	220
<i>Brachymonas denitrificans</i>	1200	200	110
<i>Clostridium sporogenes</i> A	1200	0	280
<i>Clostridium sporogenes</i> B	1200	0	400
<i>Candida albicans</i>	1300	110	240
<i>Aspergillus niger</i>	1200	0	320

【0021】培養したバイアルを開封することなく振動ラマンスペクトル分析に付し、微生物が増殖した時、バイアル内のガス組成の変化が振動ラマンスペクトル分析法で調べられるかどうかを実験した。

【0022】その結果を第1表に併示した。これらの結果から、ラマンスペクトル分析により、密封容器中のガス組成が非破壊的に測定でき、延いてはラマンスペクトル分析法が製品の微生物管理をはじめとする品質検査に利用出来る事が示された。

【0023】実施例 2

PBYG培地 (バクトペプトン 0.5%、ビーフエキ※

※ストラクト 0.3%、イーストエキストラクト 0.1%、グルコース 1%)に*Salmonella typhimurium*を植菌し、37℃で静置培養して、培養途中の密封バイアル内のガス組成を振動ラマンスペクトル分析により測定した。一方、ガス組成測定後のバイアルを開封して培養途中の生菌数を上記培地組成の寒天平板培地にまいて測定した。そして、微生物の増殖の程度と二酸化炭素/酸素の変化との間に相関関係があるかどうかを調べた。測定結果を下記第2表に示す。

【0024】

【表2】

第2表

培養時間 (hr)	二酸化炭素/酸素	生菌数 (CFU/ml)	相対生菌数
0	0	3.5×10^3	1
6	0.09	1.1×10^6	3.1
12	0.25	5.0×10^6	14
18	0.34	7.8×10^7	220
24	0.42	1.8×10^8	510

CFU: Colony Forming Unit

【0025】第2表に示したように、微生物の増殖の程度と二酸化炭素/酸素の変化との間には正の相関関係が認められ、振動ラマンスペクトル分析が製品の微生物管理をはじめとする品質検査に利用出来る事が示された。★50

★【0026】実施例 3

マジフィーレをポリエチレン製の容器に窒素60%と二酸化炭素40%の混合ガスでガス置換して密封した製品を5℃で4日保存した時の生菌数とガス組成の変化を

非破壊的に振動ラマンスペクトル分析法により測定した。生菌数の測定は実施例1と同様の方法によった。結果を下記第3表に示す。

*
第3表

保存日数 (日)	N ₂ 80% + CO ₂ 40%			対 照 (空気)		
	生 菌 数	光子カウント		生 菌 数	光子カウント	
		N ₂	O ₂		N ₂	O ₂
0	1.1×10 ⁴	1200	0	1.1×10 ⁴	1200	400
4	6.3×10 ⁴	1050	0	1.8×10 ⁴	1200	0

【0028】第3表に示したように、実際のガス置換食品においてもラマンスペクトル分析法により密封した気相のガス組成が非破壊的に測定できた。そして、二酸化炭素の光子カウント数の増加から製品中の生菌数の増殖の程度を算出することが可能であることが示された。

【0029】実施例 4

※市販の天然水「バルベール」ポリ容器入り製品を5℃で保存し、実施例3と同様な方法で生菌数と容器内の気相中のガス組成を非破壊的に振動ラマンスペクトル分析法により測定した。結果を下記第4表に示す。

【0030】

※
第4表

保存日数 (日)	生 菌 数 (CFU/ml)	光子カウント			CO ₂ / O ₂
		N ₂	O ₂	CO ₂	
0	1.1×10 ⁴	1200	410	0	0
7	1.5×10 ⁵	1100	400	30	0.08
14	7.1×10 ⁶	1100	390	50	0.13

CFU : Colony Forming Unit

【0031】第4表に示したように市販の水についても非破壊的に密封したままで微生物の増殖の程度が測定可能で、品質管理に有用な方法であることが示された。

【0032】実施例 5

密封ガラスアンプルに封入されたハーブを室温で2か月間保存し、経時的にアンプル内気相中のCO₂ / O₂ をラマンスペクトル分析法で非破壊的に測定した。同時に★

★アンプルを直接NMR測定用ガスラ管に入れて非破壊的に¹H-NMRで固相中の水分を測定した。CO₂、O₂及び水分を測定したアンプルは開管して実施例1におけると同様の方法で生菌数を測定した。結果を下記第5表に示す。

【0033】

【表5】

第5表

保存日数	CO ₂ / O ₂	相対水分量	生菌数 (CFU/ml)
0 (日)	0.02	100	3.5×10 ³
30	0.06	105	0.1×10 ⁴
60	0.18	120	5.1×10 ⁵

【0034】第5表に示すように、製品中の生菌数の増加にともなってCO₂ / O₂ 値及び相対水分量が増加し、ラマンスペクトル分析法と¹H-NMRによる水分量測定がハーブ製品の品質検査に有効であることが示された。

☆【0035】実施例 6

PBYG培地 (バクトペクton 0.5%、ビーフエキストラクト 0.3%、イーストエキストラクト 0.1%、グルコース 1%) を使用して下記第6表に示すE. c o

☆50 liを37℃で3日間密封バイアルで静置培養した。

【0036】そして密封バイアル気相中の水素を580 cm^{-1} の回転ラマンスペクトル分析法により測定した。

*た。結果を下記第6表に示す。

【0037】

一方、生菌数を実施例1における同様の方法で測定し*

【表6】

第6表

菌 株	光子カウント
	水 素
<i>Escherichia coli</i>	72
<i>Enterobacter aerogenes</i>	64

【0038】第6表に示すように、回転ラマンスペクトル分析法により密封バイアル中の水素が測定できることがわかった。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、材料を密封した閉鎖系において、密封容器を開封することなく、ラマンスペクトル分析に付して密封容器中のガス組成を容易に非破壊的に測定でき、延いては各種製品の迅速簡便な品質検査が容易となる。

※【図面の簡単な説明】

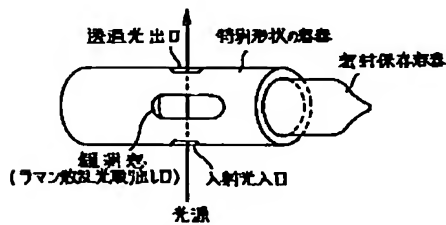
【図1】ラマンスペクトル分析を行う時の、密封容器を収納すべき容器を例示する。

【図2】ラマンスペクトル分析を行う時の、光路におくべきフィルターの位置を例示する。

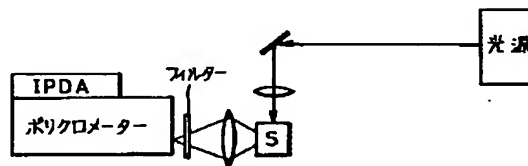
【図3】振動ラマンスペクトル分析法で測定した窒素のチャートを示す。

【図4】振動ラマンスペクトル分析法で測定した酸素及び二酸化炭素のチャートを示す。

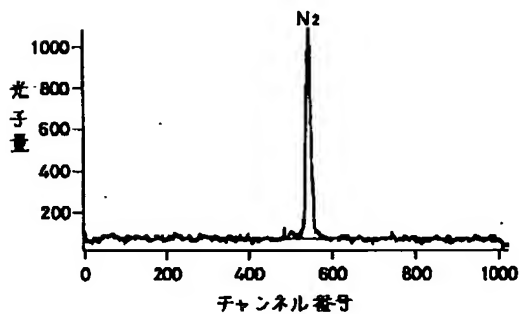
【図1】



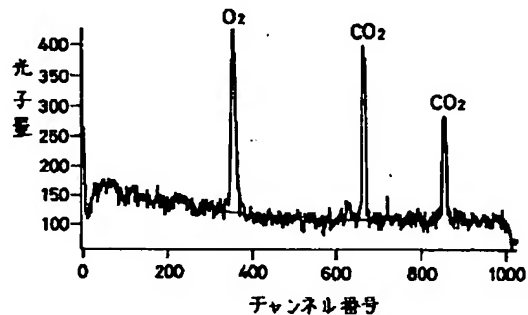
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 茂
神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味の
素株式会社中央研究所内

L10 ANSWER 78 OF 177 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN

AN 127:64924 CA

TI Nondestructive deterioration detection of **sealed perishable foods**

IN Ishihara, Masaru; Suzuki, Eiichi Ro; Hiraishi, Akira; Yamanaka, Shigeru

PA Ajinomoto Co., Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

PI JP 09127001 A2 19970516 JP 1995-283590 19951031

PRAI JP 1995-283590 19951031

AB The methods employ: a **laser** Raman spectrometer; a **sealed transparent container** contg. a **perishable food**; and means for **detecting** the decompd. **gases** in the **head space** of the **container**, where the Raman **probing** employs; vibrational spectra of N2, O2, CO2, SO2, H2S, CH4 and H2; and the rotational spectra of H2.

PAT-NO: JP409127001A

TITLE: NONDESTRUCTIVE INSPECTION METHOD FOR SEALED MATERIAL

PUBN-DATE: May 16, 1997

INVENTOR-INFORMATION: ISHIHARA, MASARU; SUZUKI, EIICHIRO; HIRAISHI, AKIRA; YAMANAKA, SHIGERU

ASSIGNEE-INFORMATION: AJINOMOTO CO INC

APPL-NO: JP07283590

APPL-DATE: October 31, 1995

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nondestructive inspection method in which the quality of a material sealed inside an enclosed system can be inspected quickly and simply by subjecting the sealed material to a Raman spectrum analysis as it is without opening and destroying its container and measuring a gas composition inside the container.

SOLUTION: A sealed material is subjected to a vibrational Raman spectrum analysis without opening its container, and a gas composition inside the sealed container is measured nondestructively. In order to cut off disturbing light originated from diffused reflection due to the sealed container, a sealed preservation container is housed in a container which is provided with an incident-light entrance, a transmitted-light exit and a Raman-scattered-light takeout port which are composed of a material which does not transmit a light-source wavelength. In addition or alternatively, a filter which cuts off only disturbing light or only the light near a detection-light wavelength is used in an optical path, and the vibrational Raman spectrum analysis is performed. In addition, a gas such as oxygen, nitrogen, hydrogen or the like or all of them are combined simultaneously or arbitrarily, and they are measured by the vibrational Raman spectrum analytical method.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

JP 09127001 A May 16, 1997

TITLE: Non destructive test method - uses oscillating Raman spectrum analysis to study products in gaseous state

PATENT-ASSIGNEE: AJINOMOTO KK[AJIN]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0283590 (October 31, 1995)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09127001A

BASIC-ABSTRACT:

Non-destructive testing method of sealed material involves subjecting the sealed material itself to an oscillating Raman spectrum analysis. The gas combustion in a container and other materials living and non-living in the material are analyzed.

This method removes the need to extract gas from the container using a syringe and then subjecting it to gas chromatography. The method can be used to detect multiple products in the gaseous state.

ADVANTAGE - Permits simple yet rapid inspection of various products in nondestructive manner.